

〔報告〕「黒漆花円文螺合子」の科学分析 クロスセクションATRを利用した層毎の解析

著者	本多 貴之, 宮里 正子, 北野 信彦, 宮腰 哲雄
雑誌名	保存科学
号	52
ページ	131-140
発行年	2013-03-26
URL	http://id.nii.ac.jp/1440/00003851/

〔報告〕「黒漆花円文螺鈿合子」の科学分析 —クロスセクション ATR を利用した層毎の解析—

本多 貴之*・宮里 正子*²・北野 信彦・宮腰 哲雄*

1. はじめに¹⁻²⁾

琉球王国は15世紀頃に現沖縄地方に発達した王国である。当時は中国と冊封関係を結んでいることに加え、中国と東南アジアの中間海域に存在することから輸出入に関わるような物質的な交流だけではなく、文化的な交流も幅広く行われていた。そのような環境の中で、琉球国内では異文化の混ざり合った独特の文化を創り上げていった。

特に、中国とは朝貢国の関係であるため、多くの文物と各種の技術が伝わった。その一つが琉球の漆芸だと考えられている。この漆器の技術も独自の進化をし、堆錦と呼ばれる独特な技法が発生した。

16世紀頃の琉球漆器には、非常に細やかな線で描かれた細密線掘りの沈金や、朱と金のコントラストが美しい朱漆螺鈿などがある。1609年に琉球王国は島津氏に征服されたがこれらの技術は、日本の影響を巧みに受けとめながら螺鈿を中心に独自の発展を遂げた。王府の貝摺奉行所では、将軍家への献上品や諸大名への贈答品、あるいは中国皇帝への朝貢品として、黒漆に精巧な螺鈿の作品が製作された。

本研究論文では、黒漆上に螺鈿の文様を描いた作品である「黒漆花円文螺鈿合子」にスポットを当て、この科学分析を詳細に行うことでこの漆器がたどった経緯や当時使用された材料について検討を行うこととした。本作品は、その作風から17世紀～18世紀に作られたものであるとされている。

2. 作品の概要・試料について

黒漆花円文螺鈿合子(図1)は、直径41.6cm、高さ7.7cmの合子であり、器物の表面全体にわたって数多くの小円文が描かれ、その内側に菊やバラ、石榴、雲に蝙蝠などの描写が螺鈿で表されている。これらの文様は、細かく切った貝を文様の形に並べたり、錫板を切って貼ったりするなどの技法で細密な表現がなされている。このような貝を細かく切り並べることで描写する技法は、貝を大きな形で一つの形に加工できるようになる前の段階の作品と考えられる。また過去のX線分析の結果から、見込み部分と蓋の部分に3枚の板材を組み合わせて作られていることが分かっている。

本作品は平成4年から1年間にわたり、勝又智志氏により修復作業が行われた³⁾。今回の分析に用いた剥落片は、この修復作業の際に回収され復元には利用が出来なかった剥落片(勝又氏による修復以前の塗膜片)である。また、本作品は同氏の修復時の調査によりそれまでに複数回の修理が行われていたことや、その際に複数の漆が修理に用いられたことが明らかになっている。

今回の科学分析では、これら勝又氏の修復の際に確認された本作品の作成法について確認す

*明治大学 理工学部

*²浦添市美術館



図1 黒漆花円文螺鈿合子の外観

るとともに、勝又氏の修復よりも前の修理についてより多くの知見を得ることを目的とする。特に、これまで頻繁に利用されていたクロスセクション分析に加え、クロスセクション試料に対して破壊を伴わずに測定が可能であるマッピングATR分析を利用することで、それぞれの層に対する科学的な情報を得られる事が期待できる。

3. 分析方法・標準試料について

3-1. クロスセクション分析

漆器制作工程を推定するために黒漆花円文螺鈿合子の剥落片に対するクロスセクション分析を行った。試料の包埋にはエポキシ樹脂の53型（株式会社 三啓 製）を用い、樹脂包埋を行った後に薄片とし顕微鏡の透過光にて観察を行った。撮影装置には偏光顕微鏡（ニコン社製 ECLIPSE LV100POL）に接続した NEX-7（SONY 製）を用いた。

3-2. マッピングATR測定

マッピングATR測定には Nicolet iN10 MX（Thermo Fisher Scientific Inc.製）に接続したゲルマニウムTIPを接触部として用い測定を行った。測定のアパーチャーサイズは $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ とし、 $4000 \sim 625\text{cm}^{-1}$ の測定波長域にて積算回数128回にて測定を行った。また、同範囲での測定を縦・横ともに $2\mu\text{m}$ 刻みで測定し、測定範囲は試料の最上面から下地層の部分までをその測定範囲に設定した。

ゲルマニウムTIPはボールペンの先端に類似した構造をしており、試料表面に押しつけて測定を行う機構になっている。そのため、多少の凹凸があったとしても一定の接触圧力で測定を行う事が可能である。これは、漆膜断面試料に多少の凹凸があっても測定が可能となるため、

注）本論文の中では勝又氏の修復を“修復”と、それ以前の修復を“修理”と記載

非常に有用な分析法ととらえることが出来る。

3-3. 熱分解ーガスクロマトグラフィー／質量分析法 (Py-GC/MS) ⁴⁻⁵⁾

漆器の剥落片の分析は、主に熱分解ーガスクロマトグラフ／質量分析装置を用いた。本装置は熱分解装置、ガスクロマトグラフィー、質量分析装置及びデータ処理装置から構成されている。分析の手順は熱分解装置で微量 (1 mg 程度) の試料片を瞬間的に高温にして熱分解し、得られたガス成分をキャピラリーメタルカラムに導入し温度プログラムを用いて分離した。その後、質量分析計で各成分のパイログラムと質量スペクトルを測定した。以下に本装置名と分析条件の詳細を示した。

3-3-1. 分析装置

熱分解装置はフロンティア・ラボ社製ダブルショットパイロライザーHP-2020iD、ガスクロマトグラフはAgilent 社製ガスクロマトグラム HP6890、質量分析装置は HPG 5975A、キャピラリーメタルカラムは Ultra Alloy-PY1 (HT/MS) (100% methyl silicone), 30m 直径は0.25 mm, 膜厚は0.25 μ m を用いた。

3-3-2. 分析条件

熱分解温度は500 $^{\circ}$ C, イオン化電圧は70eV, ガスクロマトグラムカラム温度: 40 (2 min Hold) - (12 $^{\circ}$ C/min) - 320 $^{\circ}$ C (10min Hold), インジェクション温度: 280 $^{\circ}$ C, インターフェイス温度: 280 $^{\circ}$ C, 質量分析計室内温度: 180 $^{\circ}$ C, カラム流量: ヘリウム, 1.0ml/min を用いた。

3-4. 紫外線照射装置

漆膜に対して紫外線を照射し促進劣化を行うために、ハンディUV-800 (株式会社ケイワイトレード) を利用した。ランプの出力は800W, 同装置内の平均温度: 60.3 $^{\circ}$ C, 平均湿度: 9.5% RH であった。

3-5. 比較用標準漆膜の作成

漆種の比較用試料として、株式会社箕輪漆工より購入した日本産生漆液・ミャンマー産生漆液・ベトナム産の生漆液 (いずれも2007年産) を準備した。また、油の有無が分析結果に及ぼす影響を見るために、日本産生漆に20wt%の亜麻仁油 (Aldrich 社製) を混合後、30分間攪拌を行った漆液を準備した (朱合漆液)。

これらの漆液をガラス板に76 μ m のアプリケーションナーを用いて塗布後、25 $^{\circ}$ C/80%RH に設定した恒温恒湿層にて硬化を行った。1週間後、恒温恒湿層から取り出し暗所にて3年以上の保管を行った漆膜を、今回の比較用標準試料として分析に用いた。

4. 実験・分析結果

4-1. クロスセクション分析

クロスセクション分析の結果を図2・3に示す。最表面部分から順に漆層が2層、勝又氏以前の修理の際の砥の粉層、漆層、下地層の存在が確認できる。砥の粉層よりも表面側の層は制作時のものではなく修理の際に施されたものであると判断できる。また、この表面側の2層はそのクロスセクションの色合いから最表面には黒漆を利用し、2層目は透き漆を利用していると考えられる。当初層であると考えられる3層目の漆層は透明度が高いことや塗膜中に酵素に



図2 黒漆花田文螺鈿合子のクロスセクション像（透過光）

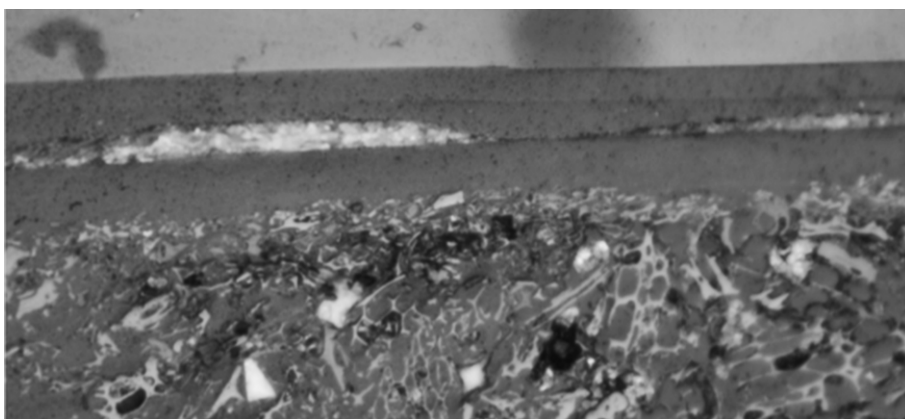


図3 黒漆花田文螺鈿合子のクロスセクション像（反射光）

由来する細かな粒状物質が見られないことから、透漆を利用していると思われる。下地には炭下地が利用されており、漆層との境目には細かい炭粉が存在している。その下の下地部分には植物細胞由来と思われる格子状の存在が確認できた。

なお、これらの層構造に関しては先述の修復の際のクロスセクション分析と一致している。このことから、今回の分析試料と当時の分析試料が同一の部分からの剥落片ではないかとの推測が出来る。ただし、砥の粉層の厚さが大きく異なることから、過去の修理が全面に同一のレベルで施されたものではないということが分かる。

4-2. マッピング ATR 分析

マッピング ATR 分析には、クロスセクション分析の際にエポキシ包埋後、切断した際の残り半分を利用した。この試料はクロスセクション分析用の試料とは異なり、研磨後の厚さを 1 mm 程度までで抑えた試料を用いた。

分析範囲と波長が 1705cm^{-1} および 1606cm^{-1} におけるマッピング結果を図4に示す。まずはっきりと分かることは、ケトンに由来するピークである 1705cm^{-1} と 1606cm^{-1} が1, 2層目部分と3層目で異なることである。特に3層目の 1606cm^{-1} は1, 2層目と比較してピーク強度が明らかに強い値を示している。この点については、4-4において詳細な検討を行った。

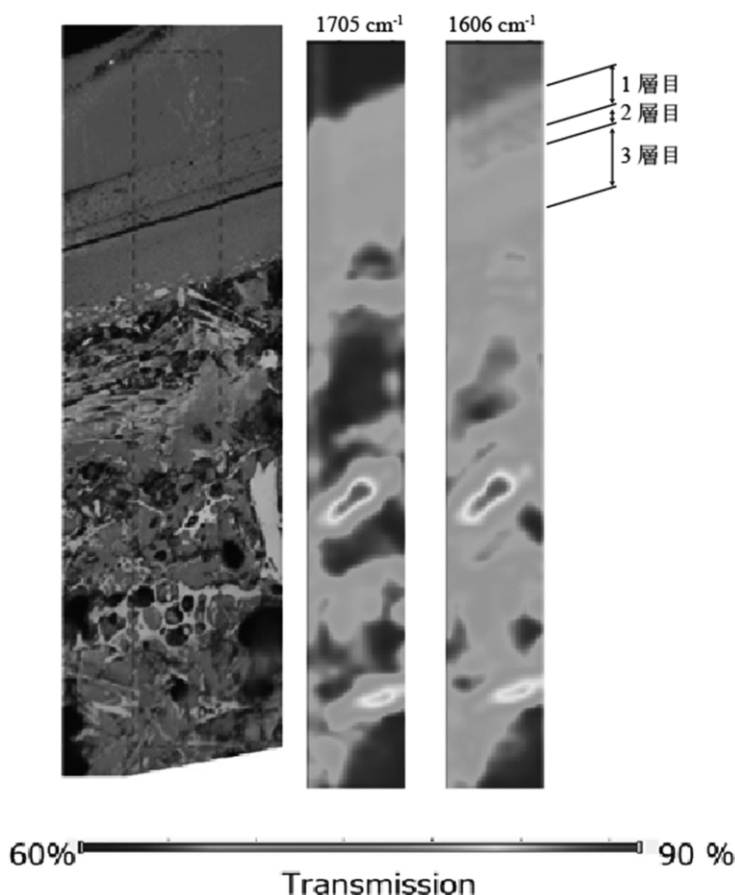


図4 マッピング ATR による試料断面の FT-IR の強度変化 (1705cm^{-1} 及び 1606cm^{-1})

4-3. Py-GC/MS 分析

Py-GC/MS の結果を図 5 に示す。分析に利用した試料は最表面層から下地層までが一体となった試料を用いているため、分析結果は全ての層の組成を反映したものとなっている。漆か否かの判断や、どのような産地の漆を利用したかについては m/z 108 のアルキルフェノール類のクロマトグラフィーを参照した。また、乾性油が熱分解により分解され生成するカルボン酸類については m/z 60 のクロマトグラフィーを参照した。

まず漆の種についてであるが、図 5 の右に示した m/z 108 (アルキルフェノール類) のクロマトグラフィーの結果から、日本や中国で利用されている *Rhus verniciflua* Stokes である事が分かった。琉球漆器に用いられる漆としてはこれまで *Rhus verniciflua* Stokes とベトナムや台湾で用いられる *Rhus succedanea* (ハゼノキ) が知られている⁵⁾。今回の場合には *Rhus verniciflua* Stokes のピークのみしか検出されなかったことから、1 層目・2 層目、制作当時の 3 層目の漆層と下地層の全てにおいて *Rhus verniciflua* Stokes を利用していたことが明らかになった。

次に、図 5 左下に示した m/z 60 (カルボン酸類) のクロマトグラフィーの結果から、若干ではあるがパルミチン酸やステアリン酸のピークが確認できた。亜麻仁油を 20wt% 添加した日本産漆からも同様のピークが確認できたことから、これらの長鎖カルボン酸については油由

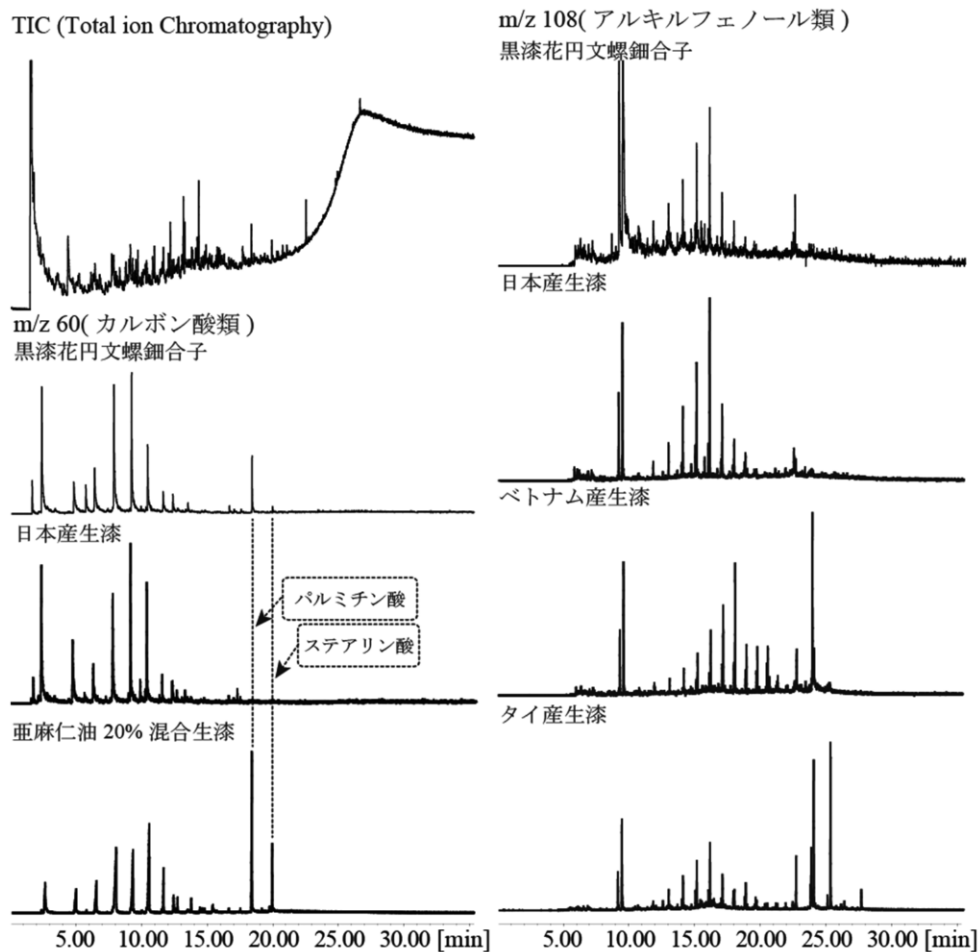


図5 Py-GC/MS での分析結果

来であると推察される。

4-4. 全体を通しての検討・考察

これまでは各分析手法の結果を別々に検討してきたが、ここで全体をまとめて修理や当初の塗りに関しての考察を行う。3-2で述べたように今回の試料においては、修理層である1層目・2層目に対して当初層である3層目は、異なる特徴を有していることが推察できた。そこで、マッピングATRとその各層毎のATRスペクトル、およびPy-GC/MSの結果から修理層と当初層についての検討を行う。

まず、Py-GC/MSの結果から、各層の組成は日本・中国に生育している *Rhus verniciflua* Stokes である事が分かり、試料内には乾性油の存在も確認出来た。このことから、比較用漆膜として、日本産生漆膜(生漆膜)・日本産漆膜に48時間の紫外線照射を行った塗膜(劣化漆膜)・朱合漆膜を準備し、ATRにより測定を行った。これらの測定結果と分析対象である『黒漆花円文螺鈿合子』の漆層についてのATRの比較を図6・7に示す。先に述べたC=O結合に由来する1705cm⁻¹の部分に着目すると、生漆膜や劣化漆膜にはピークの存在が確認できるが、朱合漆

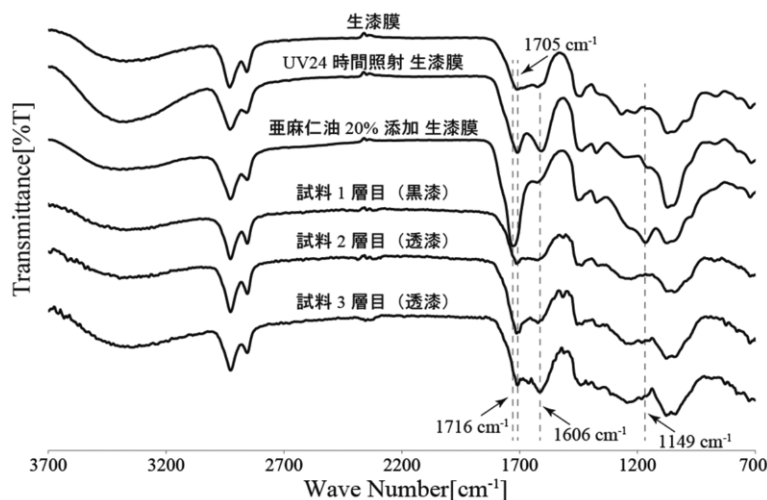


図6 各層毎の ATR スペクトル

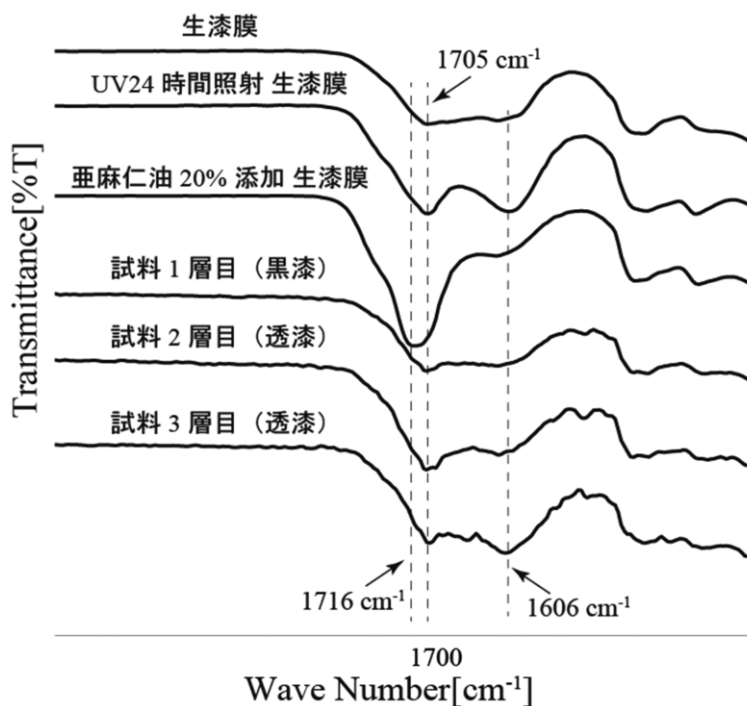


図7 ATR スペクトルの拡大図 (1700cm⁻¹近辺)

膜の場合にはピークが約10cm⁻¹ずれていることが確認できた。これは、朱合漆膜に含まれる亜麻仁油内の有するエステル構造の $-O-C=O$ の $C=O$ 結合に由来するピークであると考えられる。同じエステル結合起因のピークとして、 $-O-C=O$ の $C-O$ 結合に由来する1149cm⁻¹付近のピークが上げられる。また、生漆膜と劣化漆膜の差異に着目すると1606cm⁻¹の強度が強くなっていることが確認できる。この部分は劣化に伴い生成される $C-C=O$ 結合の $C-C$ 部分に由来

すると考えられる。

以上の結果を考慮すると、今回の分析対象である『黒漆花円文螺鈿合子』に関しては3層目が1層目・2層目と比較して 1705cm^{-1} 及び 1606cm^{-1} の強度が強くなっている。このことは、3層目が当初層であるという仮定から考えれば、当初層が劣化してしまった後に修理が行われたことの裏付けととらえることが出来る(3層目の 1705cm^{-1} に関しては、相対的に弱く見えてしまうが、実際の吸収強度としては高い値になっている)。3層目の劣化に関しては、劣化漆膜で増大している 3300cm^{-1} 付近の水酸基由来の幅広いピークが強く出ている点からも裏付けることが出来る。

また、朱合漆膜に特徴的な 1149cm^{-1} 及び 1716cm^{-1} のピークはどの層からも検出されなかった。このことから、今回の試料の塗りの部分には乾性油の大量に入った朱合漆は利用されなかったことが推察できる。また、朱合漆のPy-GC/MS (m/z 60)におけるパルミチン酸とステアリン酸のピーク強度から換算すると、おおよそ3 wt%程度しか含まれていないことが確認できた。このことから、今回検出された油に関しては制作、もしくは過去の修理の際に用いられた油が残存していた物と考えられる。

1層目・2層目については劣化により強度の強くなる 1606cm^{-1} の強度の増加は確認できなかったことから、修復後はあまり日にはさらされない環境で保管されていたことも推察できた。

5. まとめ

今回の分析では、分析対象である『黒漆花円文螺鈿合子』に利用されている漆は全て中国・日本に生育している漆種である *Rhus verniciflua* Stokes であることがPy-GC/MSである事が科学分析により示された。琉球はもともと文化の交流地点であるために、様々な材料を組み合わせ利用していたことは容易に想像が出来る。このような地域における文化財の修復の現場において、その作品の外観からのみで元の素材が何であったのかを判断することは容易で無い場合も多く存在する。そのような場面において、一つの分析試料から最大限の情報量を引き出すための分析手法は非常に重要である。

このような視点から本実験を捉えると、漆の文化財分析において広く用いられているクロスセクション分析試料に対して、そのクロスセクション試料を破壊すること無く測定が可能なマッピングATRを利用することは理にかなっている。また、実際の分析結果も試料の履歴についてある程度の推察が可能になることが示された。

参考文献

- 1) 「鼻緒奉行所関係」那覇市企画部文化振興課編：『那覇市史資料編 第1巻-10 琉球資料(上)』, pp.275-350 (1989)
- 2) 「貝摺奉行所文書」沖縄県史料編集所編：『沖縄県史料前近代1 首里王府仕置』, pp.319-426 (1981)
- 3) 勝又智志：琉球漆器復元のための技術分析・3, 浦添市美術館紀要, **3**, 15-21 (1993)
- 4) Honda, T., Lu, R., Kitano, N., Kamiya, Y., Miyakoshi, T.: Applied analysis and identification of ancient lacquer based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *J. Appl. Poly. Sci.*, **118**(2), 897-901 (2010)
- 5) Lu, R., Ma, X., Kamiya, Y., Honda, T., Kamiya, Y., Okamoto, A., Miyakoshi, T.: Identification of Ryukyu lacquerware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **80**(1), 101-110 (2007)

6) 宮腰哲雄, 永瀬書助, 吉田孝: 『漆化学の進歩』, (2000) アイピーシー出版

キーワード: 文化財分析 (cultural-assets analysis); マッピング ATR (mapping ATR); 熱分解ガス
クロマトグラフィー質量分析 (Py-GC/MS)

Scientific Analysis of a Black Lacquer Lidded Bowl with *Raden* – Analysis of Every Layer Using Mapping ATR –

Takayuki HONDA*, Masako MIYAZATO*², Nobuhiko KITANO
and Tetsuo MIYAKOSHI*

Cross-sectional analysis is widely used to analyze Japanese lacquer cultural assets. In this research, an attempt was made to use the sample used for cross-sectional analysis for mapping ATR as well.

The candidate for analysis was a black lacquer lidded bowl with *raden* which is a Ryukyu *shikki* dating to around the 17th-18th century. As a result of cross-sectional analysis, three layers of lacquer were found, two of which had been applied in past restorations. Py-GC/MS of these three layers revealed that the lacquer used was *Rhus verniciflua Stokes*. Although it is known that other kinds of lacquer were used in Ryukyu in those days, none could be found on this sample. In addition, a small amount of drying oil was contained in the sample. Whether this drying oil is an ingredient mixed with lacquer or an ingredient of the ground could not be analyzed. Moreover, analysis by mapping ATR showed that degradation had advanced in the lacquer film of the third layer, which is the original lacquered layer.

*Meiji University **Urasoe Art Museum